

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000879

International filing date: 24 January 2005 (24.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-019346  
Filing date: 28 January 2004 (28.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

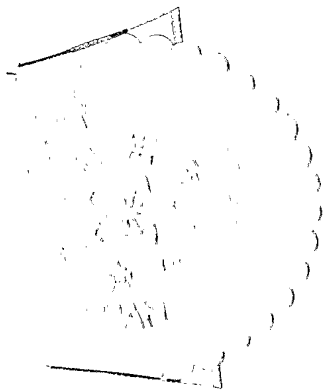
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 1 9 3 4 6  
Application Number:

[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 1 9 3 4 6 ]

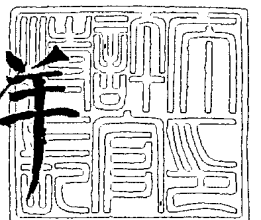
出      願      人            東京応化工業株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 5 年   3 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PTOA-15329  
【提出日】 平成16年 1月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/038 601  
G03F 7/004 503  
H01L 21/027

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 金子 文武

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 立川 俊和

【特許出願人】  
【識別番号】 000220239  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100089118  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 036711  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0217847

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

アルカリ可溶性樹脂、酸の作用により前記アルカリ可溶性樹脂と架橋する架橋剤、および光酸発生剤としてオニウム塩を少なくとも含むレジスト材料であって、

前記オニウム塩のアニオン部が、多環式構造を有するスルホン酸塩であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

## 【請求項 2】

さらに、酸及び/又は塩基性化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のネガ型レジスト組成物。

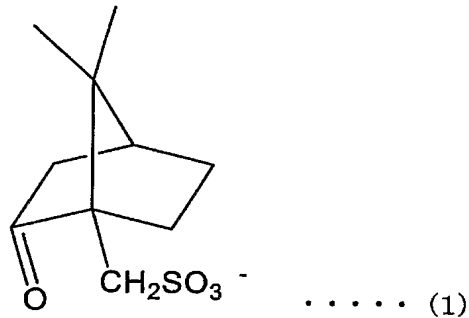
## 【請求項 3】

前記オニウム塩のアニオン部の多環式構造が、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン、イソボルニル、ノルボルネン、アダマンタンアルコール、ノルボルネンラクトンあるいはこれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 また 2 に記載のネガ型レジスト組成物。

## 【請求項 4】

前記オニウム塩のアニオン部が、下記一般式(1)

## 【化 1】



で表されるスルホン酸塩から構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物。

## 【請求項 5】

前記オニウム塩のカチオン部が、ヨードニウム塩であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のネガ型レジスト組成物を用いて基板上に少なくともホトレジスト層を形成するホトレジスト層形成工程と、このホトレジスト層に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程とを有するレジストパターン形成方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ネガ型レジスト組成物、および、レジストパターン形成方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ネガ型レジスト組成物に関し、さらに詳しくはレジストパターンの形状を改善することができるネガ型レジスト組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

これまで、光源の短波長化に伴い、様々なレジストが研究されており、特に高解像度および高感度の観点から酸発生剤を用いた化学増幅型のレジストが期待されている。この化学増幅型レジストは、基本成分として、アルカリ可溶性樹脂（ベース樹脂）、架橋剤、光酸発生剤を構成成分としているものが一般的である。

## 【0003】

化学増幅型のネガ型レジストにおいては、例えば、放射線の照射により生じた酸の作用により、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどのアルカリ可溶性樹脂と、メラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂とが架橋反応を起こし、露光部分がアルカリ不溶性に変化し、未露光部分がアルカリで溶解するという機構により、ネガ型のパターンを形成するものが一般的に知られている（例えば、特許文献1など）。

## 【0004】

化学増幅型のネガ型レジストにおいて更なる性能向上を図るために、これまで特に酸発生剤の作用を制御因子とする観点からも種々の研究がなされている（例えば、特許文献2など）。

## 【0005】

【特許文献1】特公平8-3635号公報

【特許文献2】特開2003-121999号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、このような従来の酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と架橋剤との組合せからなる化学増幅型のネガ型レジストでは、酸発生剤によってレジスト膜中に発生した酸の酸発生部位周辺での拡散能が高いと思われ、未露光領域にまで酸の作用が及ぶことになり、その結果としてラインパターンのラフネスが引き起こされていた。また、この現象は高反射基板を用いてパターンを形成する場合、高反射基板自体によるエッチングガス等の反射と組み合わせさせて特に顕著なものとなっていた。このラインパターンのラフネスは、1方向的に印加されるエッチングガス等の現像媒体の散乱（異方性）を引きおこし、それによって、目的とする、エッチング後の下層膜の形状が得られない等の問題が発生していた。尚、ここでいう「ラフネス」とは、レジストのラインパターンの側面が、凸凹していることをいう。

## 【0007】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、レジストパターンのラフネスを低減させ、形状を改善することのできるネガ型レジスト組成物を提供することを課題とする。また、該ネガ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは、前記従来の問題点を解決するために、鋭意、実験検討を重ねたところ、少なくともアルカリ可溶性樹脂、酸の作用により前記アルカリ可溶性樹脂と架橋する架橋剤、および光酸発生剤としてオニウム塩を含み、前記オニウム塩化合物のアニオン部が、少なくとも多環式構造を有するスルホン酸塩から構成したネガ型レジスト組成物を用いれば、良好な作用および効果が得られることを知るに至った。

## 【0009】

また、本発明に係るレジストパターン形成方法は、少なくとも基板上に前記ネガ型レジスト組成物を用いてホトレジスト層を形成するホトレジスト層形成工程と、このホトレジスト層に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程とを有する。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明により、レジストパターンのラフネスを低減させ、パターン形状を改善することのできるネガ型レジスト組成物を提供することができる。また、該ネガ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

以下、本発明を詳細に説明するが、各材料については特に断らない限りは市販のものをを用いることができる。

## 【0012】

## (I) 光酸発生剤

「光酸発生剤」とは、放射線の照射により酸を発生する化合物のことをいう。本発明のネガ型レジスト組成物を構成する光酸発生剤は、オニウム塩である。オニウム塩のカチオン部（カチオン性部位）として好ましくは、ヨードニウム塩、およびスルホニウム塩である。中でも特に好ましいカチオン部としては、孤立、L/S、およびホールの各パターンに共通するDOF（焦点深度幅）、リニアリティー特性、感度、およびパターン形状のバランスが優れるという観点からヨードニウム塩である。

## 【0013】

このカチオン部は、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されているフェニルヨードニウム塩やスルホニウム塩やジメチル（4-ヒドロキシナフチル）スルホニウム塩などが好ましく挙げられる。

## 【0014】

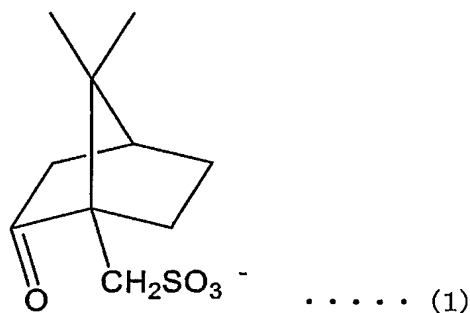
特に好ましいヨードニウム塩としては、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムである。

## 【0015】

本発明における前記オニウム塩のアニオン部（アニオン性部位）は、少なくとも多環式構造を有するスルホン酸塩から構成される。前記多環式構造として、好ましくはアダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン、イソボルニル、ノルボルネン、アダマンタンアルコール、ノルボルネンラクトンあるいはこれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種である。特に好ましい前記多環式構造を有するスルホン酸塩としては、下記化学式（1）で表されるスルホン酸塩が挙げられる。

## 【0016】

## 【化1】



## 【0017】

前述のような多環式構造を有するスルホン酸塩をアニオン部とすることによって、レジスト膜中での酸の拡散を最適化することができ、ラフネスを低減することができる。

#### 【0018】

前記アニオン部を有するオニウム塩は、単独で用いてもよいし、複数組み合わせ用いてもよい。また、前記アニオン部を有するオニウム塩以外のオニウム塩と組み合わせ用いてもよい。尚、本明細書において「カチオン部」とは、オニウム塩を溶液状態としたときに、結合が切れて陽イオン形となるイオンをいい、「アニオン部」とは、オニウム塩を溶液状態としたときに結合が切れて陰イオン形となるイオンをいう。

このような光酸発生剤は、後述するアルカリ可溶性樹脂成分に対して、0.1～10質量%含まれることが好ましく、特に0.5～5質量%含まれることが好ましい。

また、これらの光酸発生剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0019】

##### (I I) アルカリ可溶性樹脂

本発明のネガ型レジスト組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂は、特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知のアルカリ可溶性樹脂の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このアルカリ可溶性樹脂の例としては、例えばノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどが挙げられる。

#### 【0020】

##### (I I I) 架橋剤

本発明のネガ型レジスト組成物は、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、架橋剤を含む。

#### 【0021】

架橋剤としては特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、2, 3-ジヒドロキシー-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシー-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサジメタノール、3, 4, 8(又は9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素又はその含酸素誘導体、及びメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、特に好ましいのはグリコールウリル系の架橋剤であり、中でもテトラブトキシメチルグリコールウリルである。本発明においては、架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの架橋剤は、前述のアルカリ可溶性樹脂成分に対して、3～30質量%含まれることが好ましく、特に5～15質量%含まれることが好ましい。

#### 【0022】

##### (I V) 酸及び/又は塩基性化合物

本発明のネガ型レジスト組成物は、感度を調整する目的で、酸及び/又は塩基性化合物を含有させてもよい。この酸及び/又は塩基性化合物を適当に用いることにより、本発明の最大の特徴である特定構造のオニウム塩による酸の拡散能を最適化することができる。酸及び/又は塩基性化合物としては特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の酸及び/又は塩基性化合物の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この酸及び/又は塩基性化合物の例としては、以下のようなものが挙げられる。

酸性化合物としては、例えばサリチル酸、ホスホン酸、フェニルホスホン酸、安息香酸、吉草酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては、例えば炭素数 2～5 のモノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、トリアルカノールアミン、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、及びトリアルキルアミン、さらにはシクロヘキシルアミン等が挙げられる。

本発明においては、上記酸及び/又は塩基性化合物は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの酸及び/又は塩基性化合物は、前述のアルカリ可溶性樹脂成分に対して、0.05～10 質量%含まれることが好ましく、特には 0.1～1 質量%含まれることが好ましい。

#### 【0023】

本発明のネガ型レジスト組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル＝3：7 の溶剤である。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上混合して用いてもよい。さらに上記各種溶剤は水と混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0024】

本発明のネガ型レジスト組成物は、上記溶剤への溶解性が良好である。また、上記溶剤へ溶解することにより保存安定性を向上させることができる。

#### 【0025】

本発明のネガ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

#### 【0026】

本発明のネガ型レジスト組成物は、ArFエキシマレーザー光およびKrFエキシマレーザー光に対して透明性が高く、加えてアルカリ溶解性も良好であり、高解像能を有する。また、従来のネガ型レジスト組成物と同等以上の経時安定性を有する。

本発明のネガ型レジスト組成物中の固形分濃度は、1～20 質量%とすることが好ましく、特には 2～18 質量%であることが好ましい。

#### 【0027】

本発明のネガ型レジスト組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まず基板上に、該レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置により、ArFエキシマレーザー光などを所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いでこれを現像液、例えば、0.01～10 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

#### 【0028】

本発明のネガ型レジスト組成物が適用される基板としては特に制限はなく、従来ネガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエーハ、有機系又は無機系の反射



防止膜が設けられたシリコンウエーハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

# 【実施例】

## 【0029】

以下、本発明の実施例を示し、本発明について更に詳細に説明するが、それらの実施例は本発明を好適に説明する例示にすぎず、本発明をなんら限定するものではない。

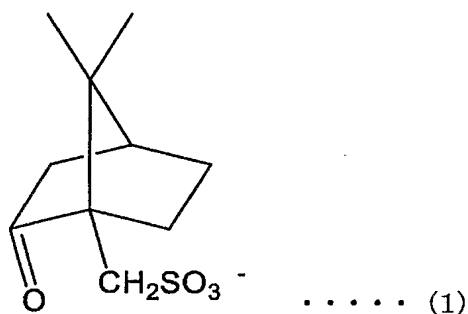
## 【0030】

### (実施例1)

本発明のネガ型レジスト組成物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、アルカリ可溶性樹脂成分としてスチレンとヒドロキシスチレンの共重合体（重合比 20:80、分子量 3000）、酸発生剤としてビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムからなるカチオン、及び下記一般式（1）で表されるアニオンからなるオニウム塩を 1.0 質量%、酸及び/又は塩基性化合物としてフェニルスルホン酸／トリイソプロパノール＝0.21/0.25 を 0.46 質量%、および架橋剤として MX-270（三和ケミカル社製）を 10%（これら括弧内の数値%はいずれも樹脂の質量に対する数値を表す）を、溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝7/3）に溶解し、全体の固形分濃度を 7.8 質量%とし、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 90℃、60 秒間プレバークして乾燥させることにより、基板上に膜厚 450 nm のレジスト層を形成した。

## 【0031】

### 【化2】



## 【0032】

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302 inline（ニコン社製）により、ArFエキシマレーザー（波長 193 nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。

## 【0033】

次いで、110℃、60 秒間の条件で PEB 処理した。現像処理は、23℃で、2.38 質量% TMAH 水溶液を 30 秒間処理することによって行なった。その後、100℃で 60 秒間ポストバークを行なった。

## 【0034】

レジストパターンを走査電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、280 nm L/S の良好なレジストパターンが得られ、ラフネスは認められなかった。解像性などリソグラフィ特性も良好であった。

## 【0035】

### (比較例1)

酸発生剤として実施例 1 で用いた酸発生剤のアニオンを  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  から構成されるイオンにかえた以外は、実験例 1 と同様にしてレジストパターンを形成した。

## 【0036】

その結果、実施例 1 に比べ、顕著なラフネスが認められた。

## 【0037】

以上説明したように、本発明のネガ型レジスト組成物は、少なくともアルカリ可溶性樹脂、酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂と架橋する架橋剤、および光酸発生剤としてオニウム塩を含むレジスト材料であって、前記オニウム塩のアニオン部が、少なくとも多環式構造を有するスルホン酸塩から構成されていることを特徴とする。係る構成によって、本発明は以下のような効果を得ることができる。

【0038】

前記構成を特徴とする本発明によれば、ラフネスを低減させることができる。その結果、エッチングガス等の異方性を引き起こさず、レジストパターンの形状性を改善することができる。特に高反射基板を用いた場合やインプラント（埋め込み）工程などに有効である。

【0039】

また、本発明のレジストパターン形成方法は、少なくとも基板上に前記ネガ型レジスト組成物を用いてホトレジスト層を形成するホトレジスト層形成工程と、このホトレジスト層に露光および現像処理を施して、所定のホトレジストパターンを形成するホトレジストパターン形成工程とを有する。

【0040】

前記構成を特徴とする本発明によれば、高解像性を有する良好なレジストパターンを得ることができる。

【産業上の利用可能性】

【0041】

以上のように、本発明のネガ型レジスト組成物は、レジストパターンのラフネスを低減させ、レジストパターンの形状を改善することができるので、半導体の製造プロセスに有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ラフネスを低減させることができ、それにより、レジストパターンの形状性を改善することのできるネガ型レジスト組成物を提供することを課題とする。また、該ネガ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成法を提供することを課題とする。

【解決手段】 ネガ型レジスト組成物を、少なくともアルカリ可溶性樹脂、酸の作用によりアルカリ可溶性樹脂と架橋する架橋剤、および光酸発生剤としてオニウム塩を含む構成とし、前記オニウム塩のアニオン部を、少なくとも多環式構造を有するスルホン酸塩から構成する。

【選択図】           なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 9 3 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社